

P24961.P04

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant : Yasuharu MIYAUCHI et al.

Serial No. : Not Yet Assigned

Filed : Concurrently Herewith

For : DIELECTRIC PORCELAIN COMPOSITION AND DIELECTRIC RESONATOR
USING THE COMPOSITION

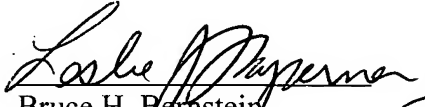
CLAIM OF PRIORITY

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450

Sir:

Applicant hereby claims the right of priority granted pursuant to 35 U.S.C. 119 based upon Japanese Application No. 2003-071545, filed March 17, 2003. As required by 37 C.F.R. 1.55, a certified copy of the Japanese application is being submitted herewith.

Respectfully submitted,
Yasuharu MIYAUCHI et al.


Bruce H. Bernstein
Reg. No. 29,027
Reg No. 33,329

March 12, 2004
GREENBLUM & BERNSTEIN, P.L.C.
1950 Roland Clarke Place
Reston, VA 20191
(703) 716-1191

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 3月17日

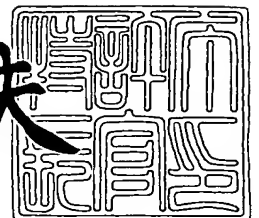
出願番号
Application Number: 特願2003-071545
[ST. 10/C]: [J. P 2003-071545]

出願人
Applicant(s): TDK株式会社

2004年 3月 1日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3015453

【書類名】 特許願

【整理番号】 99P05078

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01B 3/12
C04B 35/495
H01G 4/12

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケ
イ株式会社内

【氏名】 宮内 泰治

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケ
イ株式会社内

【氏名】 嵐 友宏

【特許出願人】

【識別番号】 000003067

【氏名又は名称】 ティーディーケイ株式会社

【代理人】

【識別番号】 100105809

【弁理士】

【氏名又は名称】 木森 有平

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 047429

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 誘電体磁器組成物及びそれを用いた誘電体共振器

【特許請求の範囲】

【請求項1】 MgTiO_3 と Mg_2SiO_4 とを含み、
 MgTiO_3 のモル比を a 、 Mg_2SiO_4 のモル比を b としたときに
 $a + b = 1$
 $0 < b < 1$

であることを特徴とする誘電体磁器組成物。

【請求項2】 $0.5 \leq b < 1$ であることを特徴とする請求項1記載の誘電体磁器組成物。

【請求項3】 焼成温度が 1300°C 以上であることを特徴とする請求項1記載の誘電体磁器組成物。

【請求項4】 MgTiO_3 と CaTiO_3 とを含み、
 MgTiO_3 のモル比を a 、 CaTiO_3 のモル比を c としたときに
 $a + c = 1$
 $0 < c \leq 0.15$

であることを特徴とする誘電体磁器組成物。

【請求項5】 $0.03 \leq c \leq 0.08$ であることを特徴とする請求項4記載の誘電体磁器組成物。

【請求項6】 焼成温度が 1250°C 以上であることを特徴とする請求項4記載の誘電体磁器組成物。

【請求項7】 MgTiO_3 と Mg_2SiO_4 と CaTiO_3 とを含み、
 MgTiO_3 のモル比を a 、 Mg_2SiO_4 のモル比を b 、 CaTiO_3 のモル比を c としたときに

$a + b + c = 1$
 $0 < b < 1$
 $0 < c \leq 0.15$

であることを特徴とする誘電体磁器組成物。

【請求項8】 $0.5 \leq b < 1$ であり、且つ $0.05 \leq c \leq 0.09$ であるこ

とを特徴とする請求項 7 記載の誘電体磁器組成物。

【請求項 9】 焼成温度が 1300℃以上であることを特徴とする請求項 7 記載の誘電体磁器組成物。

【請求項 10】 MgTiO_3 と Mg_2SiO_4 とを含み、
 MgTiO_3 のモル比を a 、 Mg_2SiO_4 のモル比を b としたときに
 $a + b = 1$
 $0 < b < 1$

である誘電体磁器組成物を誘電体材料として用いたことを特徴とする誘電体共振器。

【請求項 11】 MgTiO_3 と CaTiO_3 とを含み、
 MgTiO_3 のモル比を a 、 CaTiO_3 のモル比を c としたときに
 $a + c = 1$
 $0 < c \leq 0.15$

である誘電体磁器組成物を誘電体材料として用いたことを特徴とする誘電体共振器。

【請求項 12】 MgTiO_3 と Mg_2SiO_4 と CaTiO_3 とを含み、
 MgTiO_3 のモル比を a 、 Mg_2SiO_4 のモル比を b 、 CaTiO_3 のモル比を c としたときに
 $a + b + c = 1$
 $0 < b < 1$
 $0 < c \leq 0.15$

である誘電体磁器組成物を誘電体材料として用いたことを特徴とする誘電体共振器。

【請求項 13】 MgTiO_3 と Mg_2SiO_4 とを含む誘電体磁器組成物を製造するに際し、

MgTiO_3 のモル比を a 、 Mg_2SiO_4 のモル比を b としたときに
 $a + b = 1$
 $0 < b < 1$

なる範囲で Mg_2SiO_4 の含有量を調整し、誘電率 ϵ_r を調整することを特徴と

する誘電体磁器組成物の製造方法。

【請求項 14】 MgTiO_3 と CaTiO_3 とを含む誘電体磁器組成物を製造するに際し、

MgTiO_3 のモル比を a 、 CaTiO_3 のモル比を c としたときに

$$a + c = 1$$

$$0 < c \leq 0.15$$

なる範囲で CaTiO_3 の含有量を調整し、温度係数 τ_f を調整することを特徴とする誘電体磁器組成物の製造方法。

【請求項 15】 MgTiO_3 と Mg_2SiO_4 と CaTiO_3 とを含む誘電体磁器組成物を製造するに際し、

MgTiO_3 のモル比を a 、 Mg_2SiO_4 のモル比を b 、 CaTiO_3 のモル比を c としたときに

$$a + b + c = 1$$

$$0 < b < 1$$

$$0 < c \leq 0.15$$

なる範囲で Mg_2SiO_4 及び CaTiO_3 の含有量を調整し、誘電率 ϵ_r 及び温度係数 τ_f を調整することを特徴とする誘電体磁器組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、特にミリ波領域での特性に優れた誘電体磁器組成物及び誘電体共振器に関するものであり、さらには、その特性（誘電率 ϵ_r 及び温度係数 τ_f ）を制御し得る製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

高周波用誘電体材料としては、種々の誘電体材料が知られているが、比較的高い Q_f 値を有する材料の一つとして、チタン酸マグネシウム系誘電体材料が知られている。チタン酸マグネシウム系誘電体材料である MgTiO_3 は、文献（例えば、非特許文献 1 等を参照）によれば、比誘電率 $\epsilon_r = 17$ 、 $Q_f = 1100$

00GHz、共振周波数の温度依存性 $\tau f = -45 \text{ ppm/K}$ である。

【0003】

また、チタン酸マグネシウム系誘電体材料の改良も提案されており、例えば特許文献1には、二酸化チタン1モル当り、1モルよりも多く且つ1.3モル以下の酸化マグネシウムと、前記二酸化チタンとを含む原料を焼結することによって得られる誘電体材料が開示されている。この特許文献1に記載される誘電体材料の特性としては、 $\text{MgO}:\text{TiO}_2=1.2:1$ のときに、比誘電率 $\epsilon_r=17.3$ 、無負荷 $Q_u=12000$ (Q_f 表示では120000GHz) である。

【0004】

特許文献2には、導電材料と同時焼成しても反りや歪みが無く、高いQ値を有する誘電体磁器を実現することを目的に、 MgTiO_3 、 CaTiO_3 、 Mg_2SiO_4 及び BaTi_4O_9 のうち少なくとも1種からなる第1の結晶相と、 Mg_2TiO_4 、 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 及び $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$ のうち少なくとも1種からなる第2の結晶相と、Si、B及びLiの酸化物とを含む誘電体磁器が開示されている。

【0005】

【非特許文献1】

日本セラミックス協会編「セラミック工学ハンドブック」、第1版、技報堂出版、1993年5月30日、p1885

【0006】

【特許文献1】

特公昭61-14605号公報

【0007】

【特許文献2】

特開2002-193662号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、近年、情報通信分野における技術の発達が目覚ましいものがあるが、誘電体共振器等に用いられる誘電体材料に要求される特性は、前記の Q_f 値ばかりでなく、用途や使用周波数帯域等によって多様化する傾向にある。

【0009】

例えば、準ミリ波及びミリ波用誘電体材料の特性としては、特に共振器材料としての利用を考えた場合、設計の容易さ等の観点から、ある程度低い比誘電率 ϵ_r を有する誘電体材料の開発が必要となる。共振現象の寸法は、誘電率を ϵ としたときに $\epsilon^{-1/2}$ に比例することから、比誘電率 ϵ_r が高い材料を使用した場合、周波数の増大に伴い共振器の寸法を極めて小さくしなければならない。したがって、共振器の設計を容易にするためには、全体の寸法や加工性等を考慮して適度な比誘電率 ϵ_r を有する誘電体材料の開発が求められる。

【0010】

また、共振器に用いる場合、誘電体材料の温度係数 τ_f はなるべく小さいことが望ましいとされているが、それに止まらず、例えば周囲に実装される他の部品の温度係数も考慮に入れて、ある程度任意の温度係数に設定できることが好ましい。

【0011】

このような観点から見たときに、従来技術、例えば特許文献1や特許文献2に記載される技術では、 Q_f 値や Q 値の改善に主眼が置かれており、比誘電率 ϵ_r や温度係数 τ_f に関してはほとんど考慮されていない。

【0012】

市販されている材料で、比誘電率 ϵ_r が小さく温度係数 τ_f も小さいものは、比誘電率 $\epsilon_r =$ 約 12.6、温度係数 $\tau_f =$ 約 -10 ppm/K であり、必ずしも十分とは言えない。

【0013】

本発明は、このような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、比誘電率 ϵ_r がある程度小さい値に調整され、例えば準ミリ波共振器及びミリ波共振器の設計が容易な誘電体磁器組成物及び誘電体共振器を提供することを目的とする。また、本発明は、温度係数 τ_f ができるだけ小さく、しかも、周囲の状況等に応じて若干の調整が可能な誘電体磁器組成物及び誘電体共振器を提供することを目的とする。さらに、本発明は、比誘電率 ϵ_r がある程度小さい値に調整され、且つ、温度係数 τ_f がゼロ付近に調整された誘電体磁器組成物及び誘電体共振器を提

供することを目的とする。さらにまた、本発明は、誘電体磁器組成物の比誘電率 ϵ_r や温度係数 τ_f を任意に調整し得る特性制御方法を提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上述の目的を達成するために、長期に亘り鋭意研究を重ねてきた。その結果、 MgTiO_3 に Mg_2SiO_4 を加えることで、温度係数 τ_f をほとんど変えることなく、比誘電率 ϵ_r を含有量に応じて自由に設定することができ、しかも準ミリ波及びミリ波帯域に最適な比誘電率 ϵ_r に設定し得ることを見出すに至った。さらに、 MgTiO_3 に CaTiO_3 を加えることで、比誘電率 ϵ_r をさほど変化させることなく、温度係数 τ_f を含有量に応じてゼロ付近で任意に設定し得ることを見出すに至った。

【0015】

本発明は、これらの知見に基づいて完成されたものである。すなわち、本発明の誘電体磁器組成物は、 MgTiO_3 と Mg_2SiO_4 とを含み、 MgTiO_3 のモル比を a 、 Mg_2SiO_4 のモル比を b としたときに、 $a + b = 1$ 、 $0 < b < 1$ であることを特徴とするもの、あるいは、 MgTiO_3 と CaTiO_3 とを含み、 MgTiO_3 のモル比を a 、 CaTiO_3 のモル比を c としたときに、 $a + c = 1$ 、 $0 < c \leq 0.15$ であることを特徴とするものであり、さらには、 MgTiO_3 と Mg_2SiO_4 と CaTiO_3 とを含み、 MgTiO_3 のモル比を a 、 Mg_2SiO_4 のモル比を b 、 CaTiO_3 のモル比を c としたときに、 $a + b + c = 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < c \leq 0.15$ であることを特徴とするものである。

【0016】

本発明の誘電体磁器組成物では、比誘電率 ϵ_r が 6.8 ～ 18 の範囲、温度係数 τ_f が $-55 \sim +55 \text{ ppm/K}$ の範囲で任意の値が得られ、例えば比誘電率 ϵ_r が 10 近傍、温度係数 τ_f がゼロ近傍の誘電体磁器組成物が実現される。

【0017】

本発明の誘電体磁器組成物は、誘電体共振器、例えば準ミリ波及びミリ波用共振器の誘電体材料として用いることができる。したがって、本発明の誘電体共振

器は、前述の各誘電体磁器組成物を誘電体材料として用いたことを特徴とするものである。

【0018】

また、先にも述べたように、 MgTiO_3 に Mg_2SiO_4 を加えることで比誘電率 ϵ_r を含有量に応じて自由に設定することができ、 MgTiO_3 に CaTiO_3 を加えることで温度係数 τ_f を含有量に応じてゼロ付近で任意に設定し得ることから、これら成分を調整することにより得られる誘電体磁器組成物の特性の制御が可能である。

【0019】

このような特性制御を行い得る製造方法も本願発明である。すなわち、本発明の製造方法は、誘電体磁器組成物を製造するに際し、 Mg_2SiO_4 や CaTiO_3 の含有量を所定の範囲で調整し、誘電率 ϵ_r 及び温度係数 τ_f を調整することを特徴とするものである。

【0020】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を適用した誘電体磁器組成物及び誘電体共振器、誘電体磁器組成物の製造方法について、詳細に説明する。

【0021】

本発明の誘電体磁器組成物は、チタン酸マグネシウム MgTiO_3 をベースとして、これに Mg_2SiO_4 または CaTiO_3 、あるいはこれら両者を加えたものである。

【0022】

MgTiO_3 は、 Q_f 値等において優れた特性を有するが、誘電率 ϵ_r が約18.2と若干高く、また温度係数 τ_f も -57 ppm/K と大きい。そこで、本発明では、誘電率 ϵ_r 改善のために Mg_2SiO_4 を加え、温度係数 τ_f 改善のために CaTiO_3 を加える。

【0023】

MgTiO_3 に Mg_2SiO_4 を加えた場合、 Mg_2SiO_4 の含有量にはほぼ比例して比誘電率 ϵ_r が低下する。このとき、温度係数 τ_f はほとんど変化しない。

一方、 MgTiO_3 に CaTiO_3 を加えた場合、 CaTiO_3 の含有量にほぼ比例して、温度係数 τ_f がマイナス側からプラス側へ次第にシフトする。このとき、比誘電率 ϵ_r はさほど上昇しない。したがって、 Mg_2SiO_4 の添加と CaTiO_3 の添加によって、比誘電率 ϵ_r と温度係数 τ_f とを、それぞれ独立に制御できることになる。

【0024】

このような観点から、 MgTiO_3 に Mg_2SiO_4 や CaTiO_3 を加えるが、このとき、 Mg_2SiO_4 の含有量については、 MgTiO_3 のモル比を a 、 Mg_2SiO_4 のモル比を b としたときに

$$a + b = 1$$

$$0 < b < 1$$

なる範囲とすることが好ましい。 Mg_2SiO_4 の含有量を前記範囲内で任意に調整することで、 MgTiO_3 自体の比誘電率 ϵ_r を下回る範囲で、自由に（例えば6.8～18の範囲で）比誘電率 ϵ_r を制御することができる。ただし、比誘電率 ϵ_r を準ミリ波及びミリ波用途に適した値、例えば12以下にすることを考慮すると、 $0.5 \leq b < 1$ とすることがより好ましい。

【0025】

一方、 CaTiO_3 の含有量については、 MgTiO_3 のモル比を a 、 CaTiO_3 のモル比を c としたときに

$$a + c = 1$$

$$0 < c \leq 0.15$$

なる範囲とすることが好ましい。 CaTiO_3 の含有量を前記範囲内で任意に調整することで、温度係数 τ_f を $-55 \sim +55 \text{ ppm/K}$ の範囲で任意の値に制御することができる。ただし、温度係数 τ_f をよりゼロに近い値（ $\pm 30 \text{ ppm/K}$ 程度）で制御することを考慮すると、 $0.03 \leq c \leq 0.08$ とすることがより好ましい。

【0026】

また、両者（ Mg_2SiO_4 と CaTiO_3 ）を加える場合の Mg_2SiO_4 の含有量、 CaTiO_3 の含有量については、上記それぞれの適正範囲で調整すれば

よく、 MgTiO_3 のモル比を a 、 Mg_2SiO_4 のモル比を b 、 CaTiO_3 のモル比を c としたときに

$$a + b + c = 1$$

$$0 < b < 1$$

$$0 < c \leq 0.15$$

なる範囲とすることが好ましい。また、比誘電率 ϵ_r を準ミリ波及びミリ波用途に適した値、例えば 12 以下にし、且つ温度係数 τ_f をよりゼロに近い値で制御するには、やはり前述の各成分のより好ましい範囲で調整すればよいが、両者を加える場合には、最適範囲に前記範囲とは若干のずれがあり、 $0.5 \leq b < 1$ 、且つ $0.05 \leq c \leq 0.09$ とすることがより好ましい。

【0027】

なお、本発明の誘電体磁器組成物においては、各成分がそれぞれ MgTiO_3 、 Mg_2SiO_4 、 CaTiO_3 のかたちで存在し、これらが混合された結晶相を母材とするものであることがX線回折により明らかであることから、組成に関しては、これら成分の割合（モル比）で表記することとする。

【0028】

以上の観点に基づいて各成分の割合を調整することで、例えば誘電率 $\epsilon_r = 10.86$ 、温度係数 $\tau_f = -2.7 \text{ ppm/K}$ 、 $Q_f = 74000 \text{ GHz}$ の誘電体磁器組成物を実現することができる。

【0029】

次に、本発明の誘電体磁器組成物の製造方法について説明する。本発明を適用した製造工程のフローチャートを図1に示す。

【0030】

まず、本発明の製造方法においては、原料に、例えば MgO と TiO_2 、 CaCO_3 、 SiO_2 を用いる。各原料成分は、所望の特性に応じて配合するが、このとき、仕込み組成が誘電体磁器組成物の組成にほぼそのまま反映されることから、仕込み組成と誘電体磁器組成物の組成とをほぼ 1 : 1 の関係として各原料成分を配合する。

【0031】

誘電体磁器組成物を製造するには、原料である MgO と TiO_2 、 $CaCO_3$ 、 SiO_2 を混合工程1で混合する。混合には、例えばボールミル等を用いる。混合後、乾燥工程2や成形工程3を経て、仮焼工程4で仮焼を行う。仮焼は、ある程度原料の反応を進行させるために行うものであり、通常は本焼成より若干低い温度で行う。

【0032】

仮焼後、粉碎工程5により粉碎し、乾燥工程6で乾燥する。乾燥した後、造粒工程7により造粒を行う。造粒に際しては、バインダーを混入するが、このバインダーとしては任意の材料が使用可能である。例えば、ポリビニルアルコール等が好適である。

【0033】

最後に、成形工程8により所望の形状に成形し、焼成工程9で本焼成を行う。この本焼成の際の焼成温度は、例えば $1250^{\circ}C \sim 1500^{\circ}C$ の範囲で調整すればよいが、配合により最適温度が若干異なる。例えば $MgTiO_3$ と Mg_2SiO_4 とを含む誘電体磁器組成物を製造する場合には、焼成温度を $1300^{\circ}C$ 以上とすることが好ましい。焼成温度が $1300^{\circ}C$ 未満であると、 Qf 値が低下し、相対密度も低下する。 $MgTiO_3$ と $CaTiO_3$ とを含む誘電体磁器組成物を製造する場合には、焼成温度を $1250^{\circ}C$ 以上とすることが好ましい。焼成温度が $1250^{\circ}C$ 未満であると、やはり Qf 値や相対密度が低下する。 $MgTiO_3$ と Mg_2SiO_4 と $CaTiO_3$ とを含む誘電体磁器組成物を製造する場合には、焼成温度を $1300^{\circ}C$ 以上とすることが好ましい。焼成温度を前記範囲内とすることで、 Qf 値や相対密度を高いレベルに維持することが可能になる。

【0034】

なお、以上の製造プロセスでは、原料として MgO 、 TiO_2 、 $CaCO_3$ 及び SiO_2 を用いたが、これに限らず、例えば予め $MgTiO_3$ 、 Mg_2SiO_4 、 $CaTiO_3$ を製造し、これらを所定の比率で配合して製造することも可能である。

【0035】

上述の誘電体磁器組成物は、例えば準ミリ波及びミリ波領域の周波数帯域、例

えば、30～300GHzの周波数帯域で用いることができる。このような周波数帯域には、例えば自動車レーダー（77GHz：38.5GHzを2通倍して用いる。）等が含まれる。

【0036】

したがって、本発明の誘電体磁器組成物は、準ミリ波及びミリ波領域において使用される共振器用材料や、MIC用誘電体基板材料、誘電体導波線路、誘電体アンテナ、各種ミリ波回路のインピーダンス整合、その他の各種電子部品等に用いることができ、特に、誘電体共振器用として好適である。

【0037】

【実施例】

以下、本発明を具体的な実験結果に基づいて説明する。

【0038】

誘電体磁器組成物サンプルの作製

各サンプルは、以下の手順に従って作製した。

まず、原料であるMgO、TiO₂、CaCO₃及びSiO₂を所定の配合比率となるように秤取し、これをボールミルにて16時間混合した。混合後、120℃で24時間乾燥し、直径60mmの円板状に成形した。成形時の成形圧力は、200kgf/cm²とした。

【0039】

成形後、1100℃で2時間、仮焼を行った。次いで、ボールミルにて16時間の粉碎を行い、120℃で24時間乾燥した。乾燥後、ポリビニルアルコールを1重量%加えて造粒し、直径12mmに成形した。この時の成形圧力は、200kgf/cm²とした。

【0040】

最後に1250℃～1500℃で本焼成を行い、誘電体磁器組成物サンプルを得た。

【0041】

MgTiO₃+Mg₂SiO₄

先の誘電体磁器組成物サンプルの作製方法に従い、MgTiO₃のモル比をa

、 Mg_2SiO_4 のモル比を b としたときに、 b が $0 \sim 1$ （ただし、 $a + b = 1$ ）となるように原料を配合し、 $1250^\circ\text{C} \sim 1500^\circ\text{C}$ で本焼成を行って各種サンプルを作製した。

【0042】

図2に、 $0.6\text{MgTiO}_3 - 0.4\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ （ $a = 0.6$ 、 $b = 0.4$ ）なるサンプルのX線回折装置（XRD）での測定結果を示す。このX線回折チャートでは、 MgTiO_3 に由来するピークと Mg_2SiO_4 に由来するピークとが観察され、作製したサンプルが MgTiO_3 と Mg_2SiO_4 の混晶であることがわかる。

【0043】

次に、作製した各サンプルについて、比誘電率 ϵ_r 及び温度係数 τ_f を日本工業規格「マイクロ波用ファインセラミックスの誘電特性の試験方法」（JIS R 1627）に従って測定した。比誘電率 ϵ_r の測定結果を図3及び表1に示す。また温度係数 τ_f の測定結果を図4及び表2に示す。

【0044】

【表1】

Mg_2SiO_4	1300°C	1350°C	1400°C	1450°C	1500°C
0.0	17.90	18.16	18.24	18.17	18.22
0.1	16.05	16.33	16.36	16.24	16.07
0.2	14.06	14.61	14.67	14.64	14.41
0.4	11.23	11.88	11.99	11.93	11.84
0.5	10.25	10.53	10.64	10.63	10.62
0.6	9.54	9.59	9.65	9.67	9.69
0.8	7.93	7.99	8.08	8.14	8.16
0.9	7.26	7.41	7.45	7.47	7.49
1.0	6.55	6.89	6.98	6.99	6.91

【表 2】

Mg ₂ SiO ₄	1450°C
0.0	-57.6
0.1	-52.1
0.2	-58.0
0.4	-60.3
0.5	-62.1
0.6	-62.8
0.8	-63.1
0.9	-64.0
1.0	-65.3

【0045】

図3及び表1から明らかなように、Mg₂SiO₄の含有量に応じて、比誘電率 ϵ_r が次第に低下していることがわかる。一方、温度係数 τ_f については、図4及び表2に示すように、Mg₂SiO₄の含有量が変わっても、ほとんど変化していない。したがって、Mg₂SiO₄の含有量を調整することで、他の特性（温度係数 τ_f ）に影響を与えることなく比誘電率 ϵ_r の制御が可能であると言える。また、特に、Mg₂SiO₄のモル比 b を0.5以上とすることで、比誘電率 ϵ_r 12以下が実現されている。

【0046】

さらに、作製した各サンプルについて、相対密度についても測定を行った。結果を図5及び表3に示す。図5及び表3から明らかなように、相対密度は、1300℃のときに若干の低下が見られるが、それ以上の温度であればほとんど変わらない。また、1200℃以下の焼成温度では所望の相対密度が得られなかった。したがって、Mg₂SiO₄により比誘電率 ϵ_r を制御する場合には、焼成温度は1300℃以上に設定することが好ましいと言える。

【0047】

【表 3】

Mg ₂ SiO ₄	1300℃	1350℃	1400℃	1450℃	1500℃
0.0	97.5	98.4	99.0	98.7	98.6
0.1	97.6	98.6	98.6	98.0	97.6
0.2	95.5	97.7	98.2	97.8	97.1
0.4	93.5	96.9	97.4	97.3	96.8
0.5	92.9	96.3	97.9	97.2	97.1
0.6	92.5	95.6	98.2	97.0	96.9
0.8	91.5	94.8	97.6	97.0	96.9
0.9	90.9	94.0	97.6	96.9	97.8
1.0	90.2	92.3	97.8	97.1	97.5

【0048】

MgTiO₃+CaTiO₃

先の誘電体磁器組成物サンプルの作製方法に従い、MgTiO₃のモル比を a、CaTiO₃のモル比を c としたときに、c が 0～0.09（ただし、a+c=1）となるように原料を配合し、1300℃で本焼成を行って各種サンプルを作製した。

【0049】

図 6 に、0.91MgTiO₃-0.09CaTiO₃（a=0.91、c=0.09）なるサンプルの X 線回折装置（XRD）での測定結果を示す。この X 線回折チャートでは、MgTiO₃に由来するピークと CaTiO₃に由来するピークとが観察され、作製したサンプルが MgTiO₃と CaTiO₃の混晶であることがわかる。

【0050】

次に、作製した各サンプルについて、比誘電率 ϵ_r 及び温度係数 τ_f を日本工業規格「マイクロ波用ファインセラミックスの誘電特性の試験方法」（JIS R 1627）に従って測定した。比誘電率 ϵ_r の測定結果を図 7 及び表 4 に示す。また温度係数 τ_f の測定結果を図 8 及び表 5 に示す。

【0051】

【表 4】

CaTiO ₃	1250°C	1300°C	1350°C	1400°C	1450°C
0.00	17.80	17.90	18.16	18.24	18.17
0.05	19.80	19.94	20.08	20.51	20.47
0.07	21.22	21.45	21.70	21.98	22.02
0.09	22.82	22.98	23.27	23.52	23.41

【表 5】

CaTiO ₃	1300°C
0.00	-57.6
0.05	-8.6
0.07	18.7
0.09	48.3

【0052】

図 8 及び表 5 から明らかなように、CaTiO₃の含有量に比例して、温度係数 τ_f が次第に変化していることがわかる。CaTiO₃のモル比 c が 0.06 付近のときに温度係数 τ_f がほぼゼロになり、これよりも CaTiO₃の割合が少ないとマイナス側に、多いとプラス側にシフトしている。一方、比誘電率 ϵ_r については、図 7 及び表 4 に示すように、CaTiO₃の含有量が変わっても、さほど変化していない。したがって、CaTiO₃の含有量を調整することで、温度係数 τ_f を独立に制御可能であると言える。特に、CaTiO₃のモル比 c を 0.03～0.08 とすることで、温度係数 τ_f を $\pm 30 \text{ ppm/K}$ の範囲で制御可能である。

【0053】

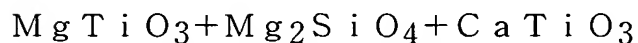
さらに、作製した各サンプルについて、相対密度についても測定を行った。結果を図 9 及び表 6 に示す。図 9 や表 6 から明らかなように、相対密度については、1250℃以上であれば問題ないレベルである。したがって、CaTiO₃により温度係数 τ_f を制御する場合には、焼成温度は 1250℃以上に設定することが好ましいと言える。

【0054】

【表 6】

CaTiO ₃	1250°C	1300°C	1350°C	1400°C	1450°C
0.00	97.0	97.5	98.4	99.0	98.7
0.05	95.6	96.4	96.8	98.1	98.2
0.07	96.2	96.8	97.7	98.8	99.1
0.09	96.8	97.9	98.3	99.2	99.1

【0055】



先の誘電体磁器組成物サンプルの作製方法に従い、 MgTiO_3 、 Mg_2SiO_4 、及び CaTiO_3 を含むサンプルを作製した。

【0056】

図10に、 $0.2275\text{MgTiO}_3 - 0.6825\text{Mg}_2\text{SiO}_4 - 0.09\text{CaTiO}_3$ ($a=0.2275$ 、 $b=0.6825$ 、 $c=0.09$) なるサンプルのX線回折装置 (XRD) での測定結果を示す。このX線回折チャートでは、 MgTiO_3 に由来するピークと Mg_2SiO_4 に由来するピーク、 CaTiO_3 に由来するピークが観察され、作製したサンプルが MgTiO_3 と Mg_2SiO_4 と CaTiO_3 の混晶であることがわかる。

【0057】

組成については、まず、 $\text{MgTiO}_3 - \text{Mg}_2\text{SiO}_4 - \text{CaTiO}_3$ 系において、 CaTiO_3 を0.05モル ($c=0.05$) に固定し、 Mg_2SiO_4 置換量を変えて各種サンプルを作製した。この場合の比誘電率 ϵ_r の測定結果を図11及び表7に、温度係数 τ_f の測定結果を図12及び表8に、相対密度の測定結果を図13及び表9に示す。

【0058】

【表 7】

Mg ₂ SiO ₄	1300°C	1350°C	1400°C
0.0000	19.94	20.08	20.51
0.2375	15.41	15.24	14.57
0.4750	11.85	11.31	11.25
0.7125	9.46	9.42	9.43
0.9500	7.60	7.83	7.48

【表 8】

Mg ₂ SiO ₄	1300°C
0.0000	-8.6
0.2375	-21.1
0.4750	-30.5
0.7125	-40.6
0.9500	-44.7

【表 9】

Mg ₂ SiO ₄	1300°C	1350°C	1400°C
0.0000	96.4	96.8	98.1
0.2375	96.9	96.7	94.7
0.4750	96.2	93.8	92.3
0.7125	97.1	96.0	95.9
0.9500	96.1	98.3	96.5

【0059】

また、MgTiO₃-Mg₂SiO₄-CaTiO₃系において、MgTiO₃: Mg₂SiO₄を1:3に固定し、CaTiO₃置換量を変えて各種サンプルを製作した。この場合の比誘電率 ϵ_r の測定結果を図14及び表10に、温度係数 τ_f の測定結果を図15及び表11に、相対密度の測定結果を図16及び表12に示す。

【0060】

【表10】

CaTiO ₃	1300°C	1350°C	1400°C
0.00		8.43	8.45
0.05	9.46	9.42	9.43
0.07	10.01	9.91	9.95
0.09	10.70	10.86	10.84

【表11】

CaTiO ₃	1350°C
0.00	-62.0
0.05	-40.6
0.07	-27.3
0.09	-2.9

【表 12】

CaTiO ₃	1300°C	1350°C	1400°C
0.00		95.8	96.7
0.05	97.1	96.0	95.9
0.07	96.5	95.8	95.6
0.09	95.5	97.4	96.6

【0061】

これら図面及び表から明らかなように、3元系においても、Mg₂SiO₄の含有量を調整することで比誘電率 ϵ_r の制御が可能であり、CaTiO₃の含有量を調整することで温度係数 τ_f の制御が可能である。そして、例えば比誘電率 $\epsilon_r = 10$ 、温度係数 $\tau_f = 0$ を目標として、前記 0.2275MgTiO₃-0.6825Mg₂SiO₄-0.09CaTiO₃なる組成において、比誘電率 $\epsilon_r = 10.86$ 、温度係数 $\tau_f = -2.7 \text{ ppm/K}$ が得られた。

【0062】

また、作製した各サンプルについて、相対密度についても検討したところ、図13及び表9や図16及び表12から、焼成温度1300°C以上で良好な結果が得られることがわかった。

【0063】

【発明の効果】

以上の説明からも明らかなように、本発明によれば、比誘電率 ϵ_r や温度係数 τ_f を制御することができ、準ミリ波及びミリ波領域に適した比誘電率 ϵ_r を有し、温度係数 τ_f がゼロ近傍に制御された誘電体磁器組成物を提供することが可能である。

【0064】

また、本発明によれば、前記誘電体磁器組成物を誘電体材料として用いることで、準ミリ波及びミリ波領域で使用可能な誘電体共振器を提供することが可能である。この誘電体共振器においては、誘電体磁器組成物が適度な比誘電率 ϵ_r を有することから、寸法公差が緩和され、作製に際してその設計が容易である。また、周囲の部品等の温度係数に合わせて温度係数 τ_f を制御することも可能であ

る。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の誘電体磁器組成物の製造工程の一例を示すフローチャートである。

【図 2】

$0.6 \text{ MgTiO}_3 - 0.4 \text{ Mg}_2\text{SiO}_4$ の X 線回折チャートである。

【図 3】

$\text{MgTiO}_3 + \text{Mg}_2\text{SiO}_4$ 系における Mg_2SiO_4 含有量と比誘電率 ϵ_r の関係を示す特性図である。

【図 4】

$\text{MgTiO}_3 + \text{Mg}_2\text{SiO}_4$ 系における Mg_2SiO_4 含有量と温度係数 τ_f の関係を示す特性図である。

【図 5】

$\text{MgTiO}_3 + \text{Mg}_2\text{SiO}_4$ 系における焼成温度と相対密度の関係を示す特性図である。

【図 6】

$0.91 \text{ MgTiO}_3 - 0.09 \text{ CaTiO}_3$ の X 線回折チャートである。

【図 7】

$\text{MgTiO}_3 + \text{CaTiO}_3$ 系における CaTiO_3 含有量と比誘電率 ϵ_r の関係を示す特性図である。

【図 8】

$\text{MgTiO}_3 + \text{CaTiO}_3$ 系における CaTiO_3 含有量と温度係数 τ_f の関係を示す特性図である。

【図 9】

$\text{MgTiO}_3 + \text{CaTiO}_3$ 系における焼成温度と相対密度の関係を示す特性図である。

【図 10】

$0.2275 \text{ MgTiO}_3 - 0.6825 \text{ Mg}_2\text{SiO}_4 - 0.09 \text{ CaTiO}_3$ の X 線回折チャートである。

【図 11】

MgTiO_3 – Mg_2SiO_4 – CaTiO_3 系において、 CaTiO_3 を 0.05 モルに固定し、 Mg_2SiO_4 置換量を変えたときの比誘電率 ϵ_r の測定結果を示す特性図である。

【図 12】

MgTiO_3 – Mg_2SiO_4 – CaTiO_3 系において、 CaTiO_3 を 0.05 モルに固定し、 Mg_2SiO_4 置換量を変えたときの温度係数 τ_f の測定結果を示す特性図である。

【図 13】

MgTiO_3 – Mg_2SiO_4 – CaTiO_3 系において、 CaTiO_3 を 0.05 モルに固定し、 Mg_2SiO_4 置換量を変えたときの相対密度の測定結果を示す特性図である。

【図 14】

MgTiO_3 – Mg_2SiO_4 – CaTiO_3 系において、 MgTiO_3 ： Mg_2SiO_4 を 1：3 に固定し、 CaTiO_3 置換量を変えたときの比誘電率 ϵ_r の測定結果を示す特性図である。

【図 15】

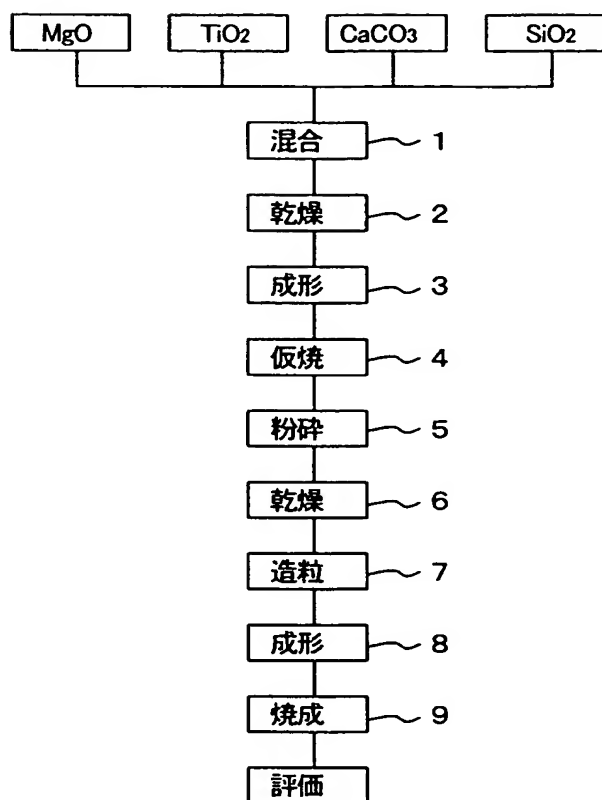
MgTiO_3 – Mg_2SiO_4 – CaTiO_3 系において、 MgTiO_3 ： Mg_2SiO_4 を 1：3 に固定し、 CaTiO_3 置換量を変えたときの温度係数 τ_f の測定結果を示す特性図である。

【図 16】

MgTiO_3 – Mg_2SiO_4 – CaTiO_3 系において、 MgTiO_3 ： Mg_2SiO_4 を 1：3 に固定し、 CaTiO_3 置換量を変えたときの相対密度の測定結果を示す特性図である。

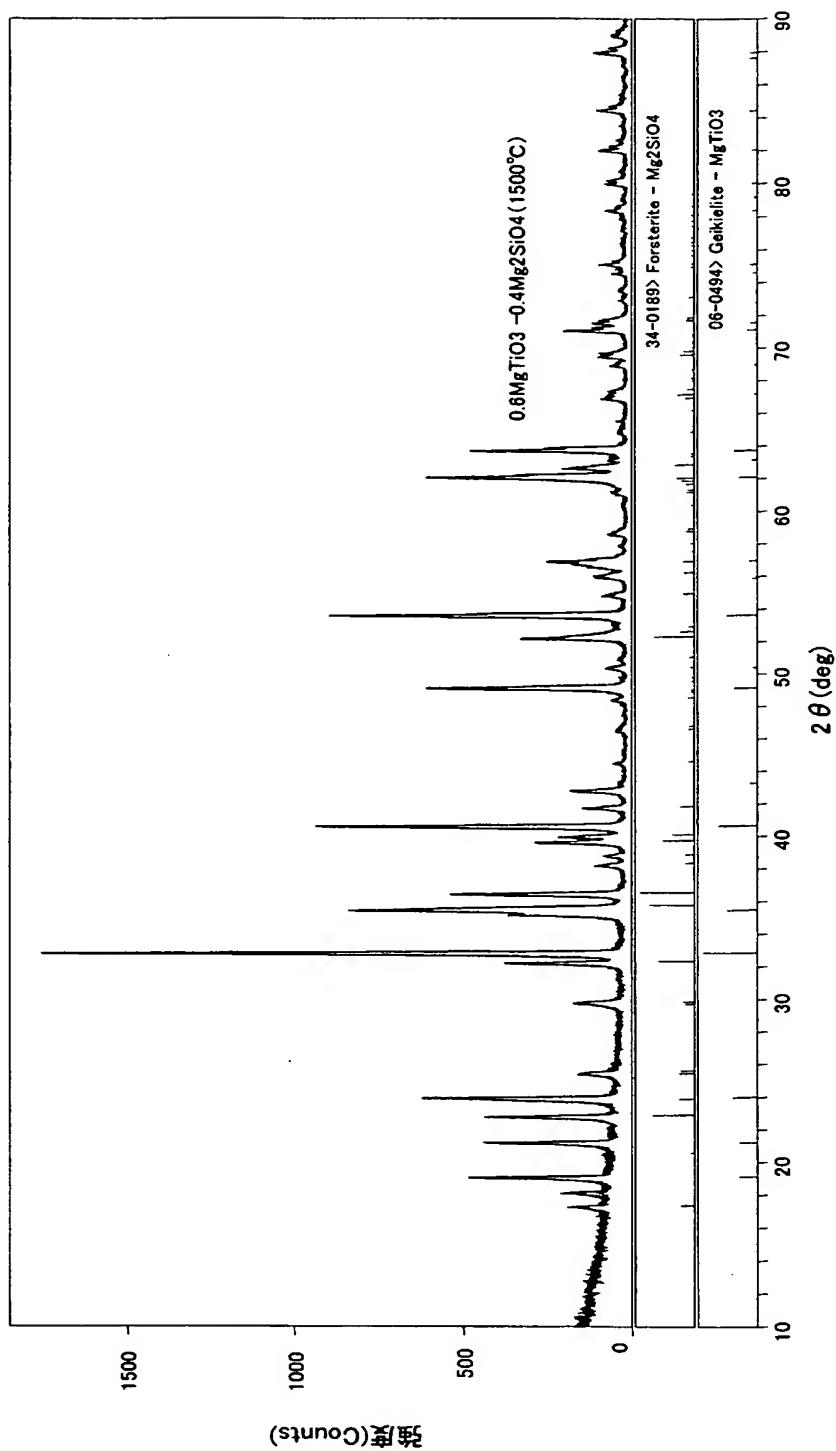
【書類名】 図面

【図 1】

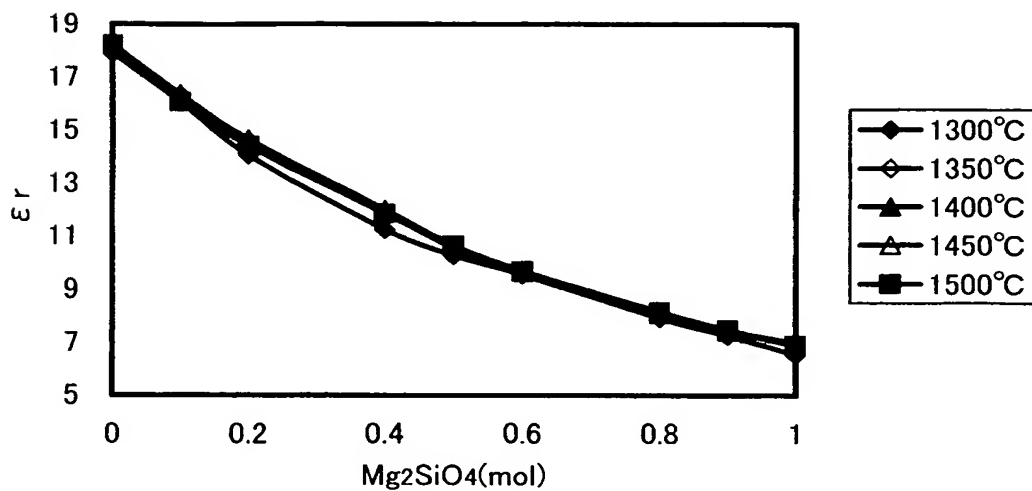


【図 2】

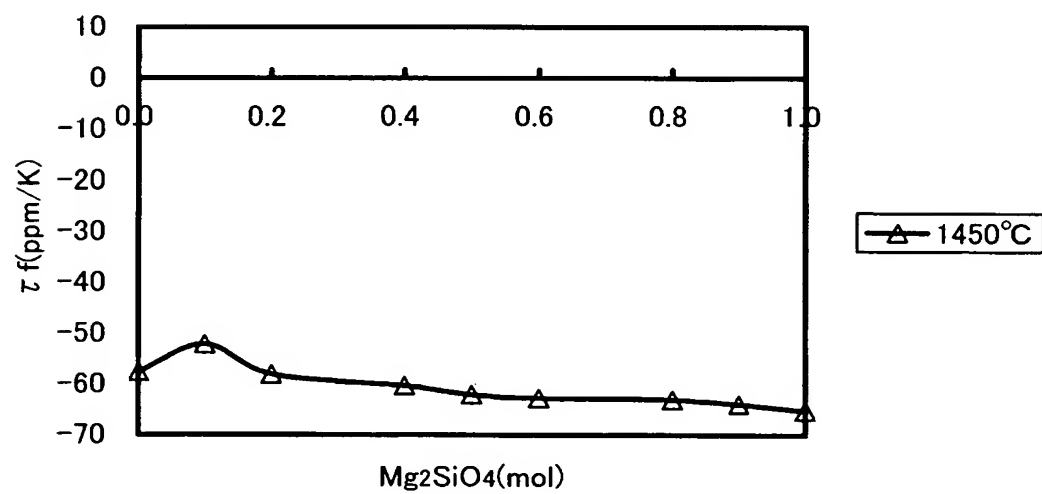
XRD 0.6MgTiO₃-0.4Mg₂SiO₄



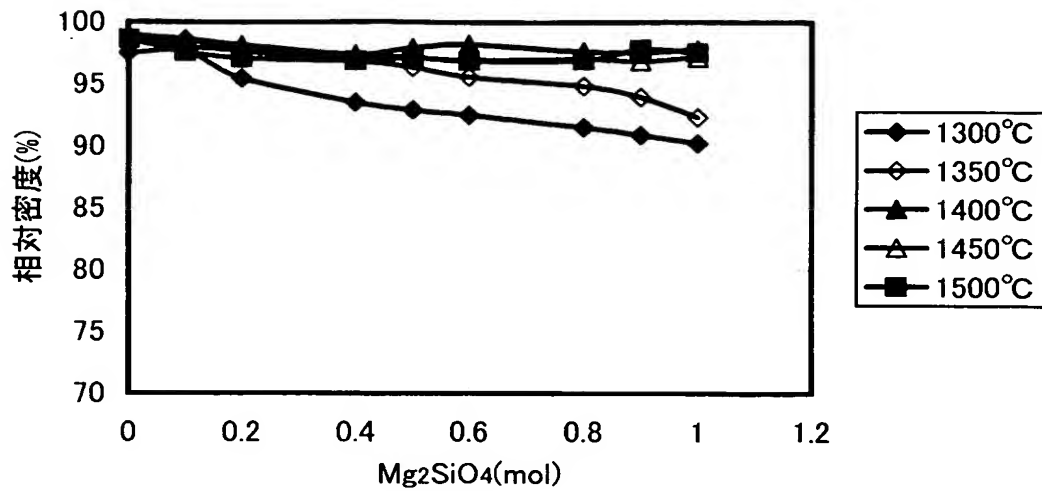
【図 3】



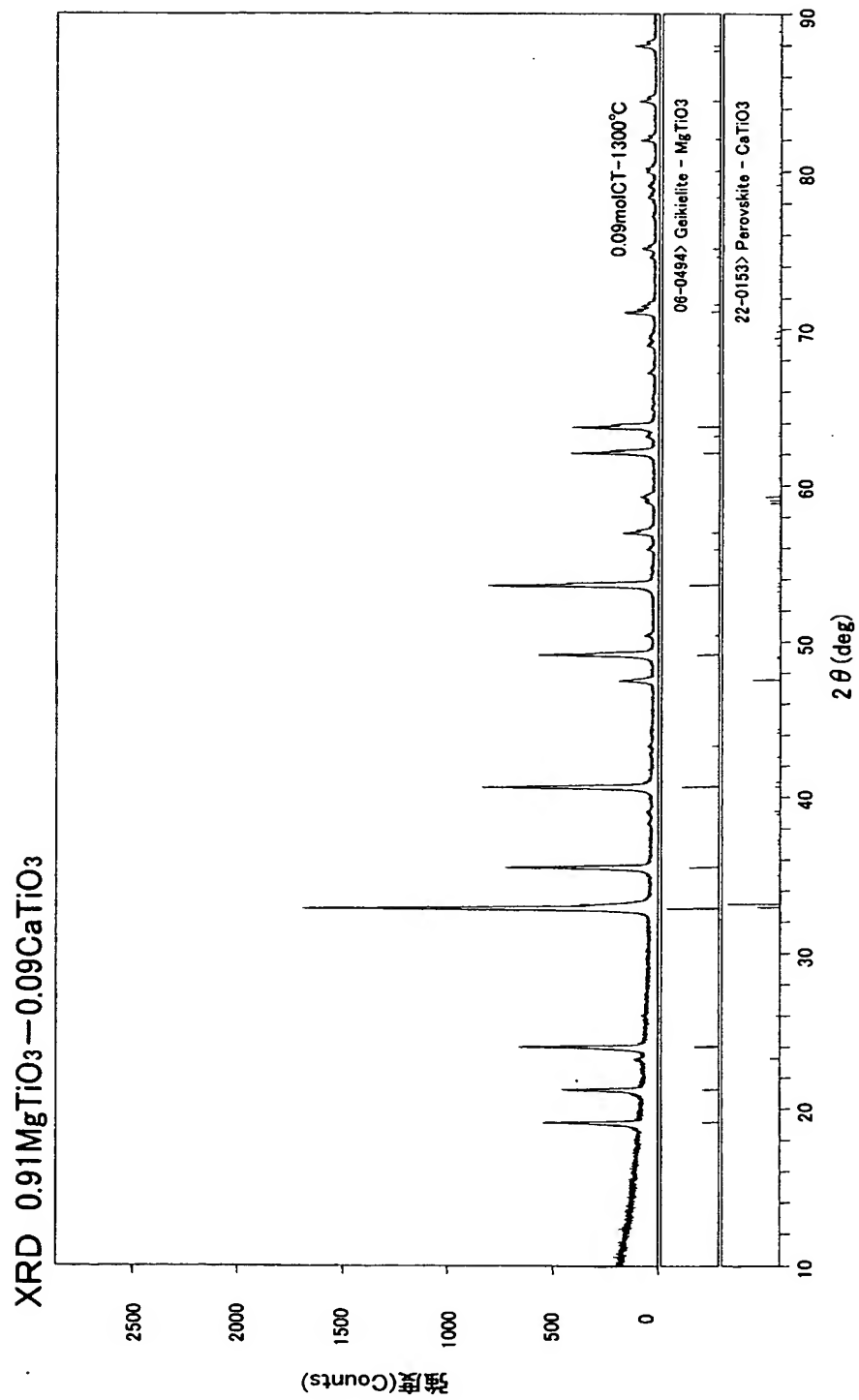
【図 4】



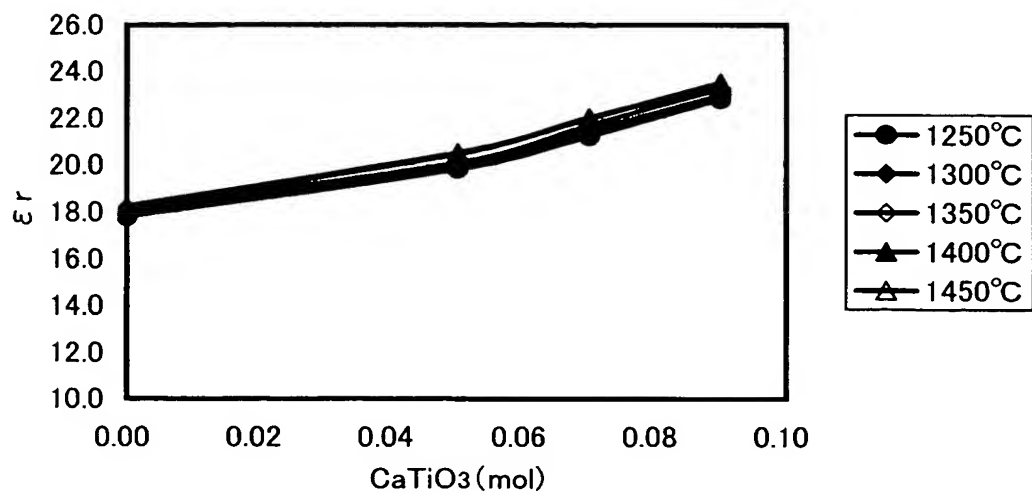
【図 5】



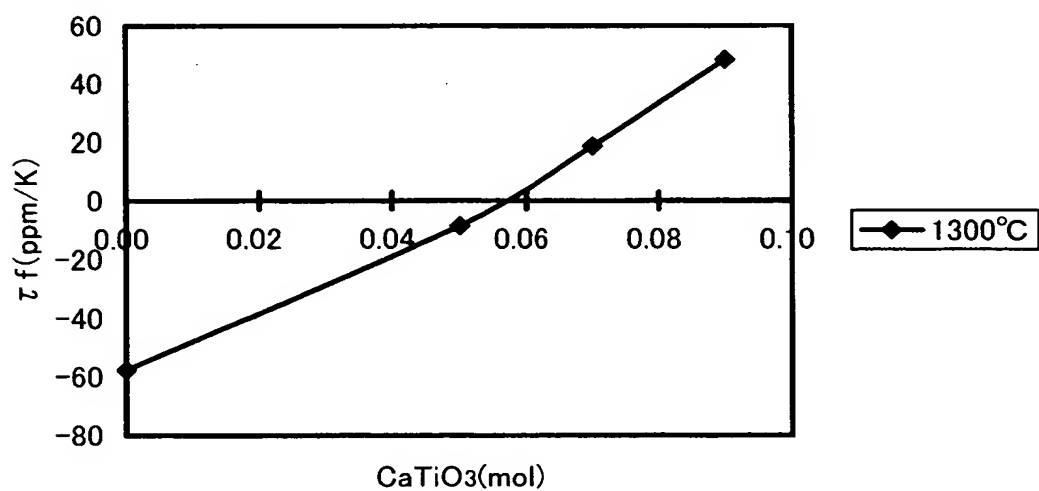
【図 6】



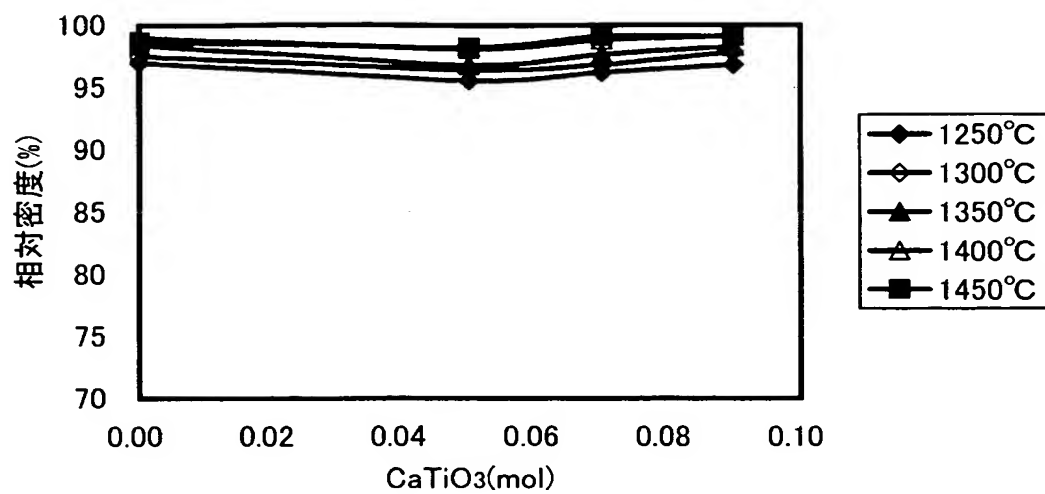
【図 7】



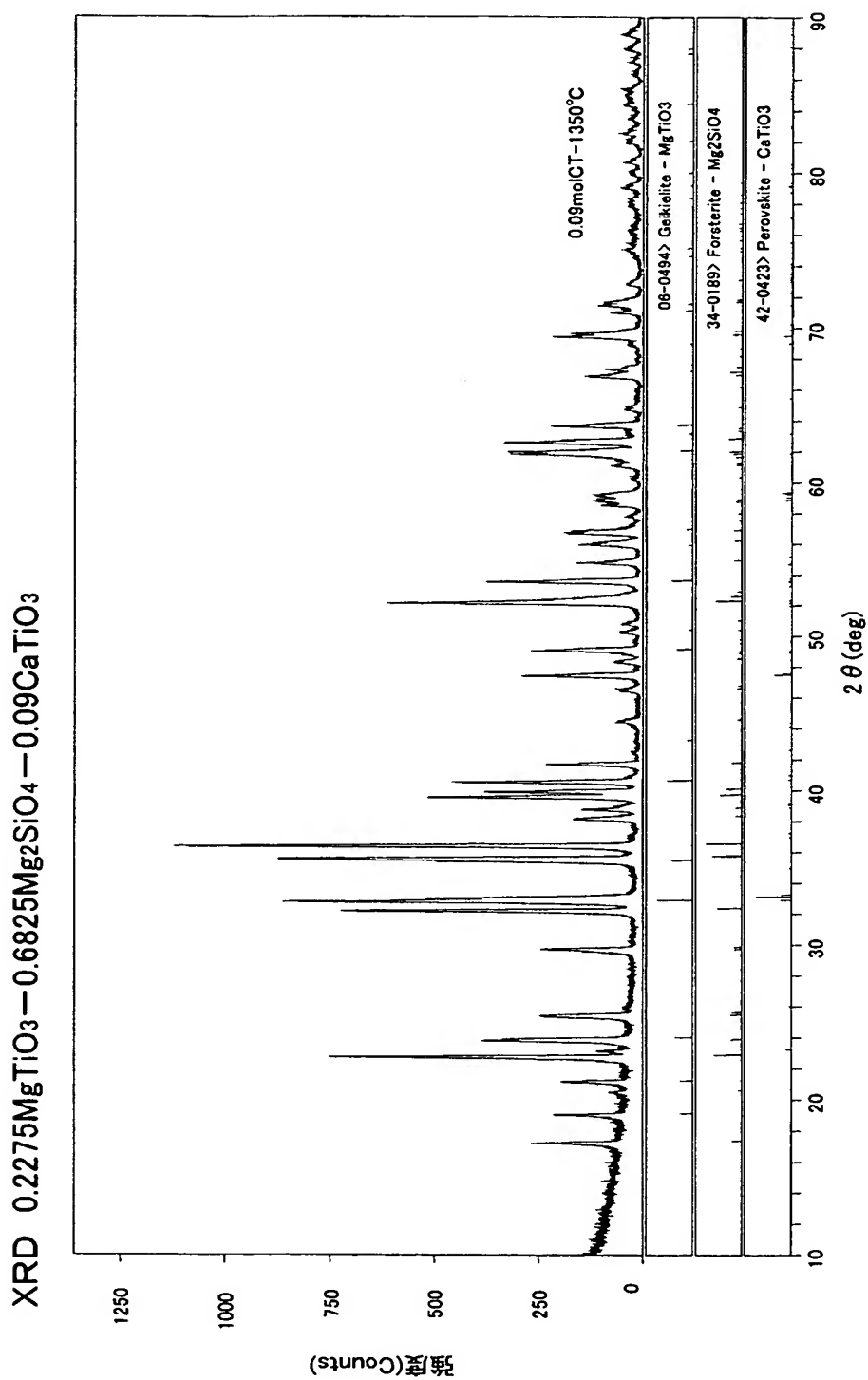
【図 8】



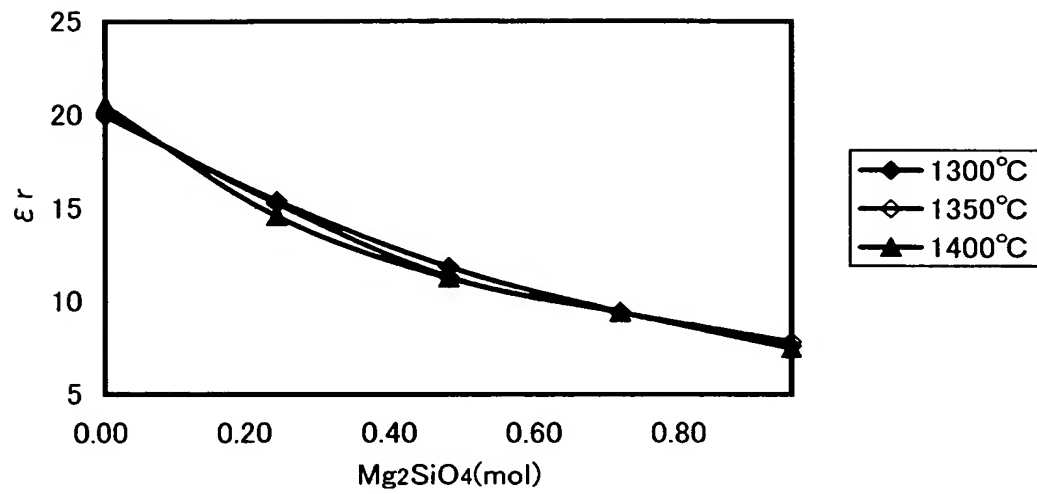
【図 9】



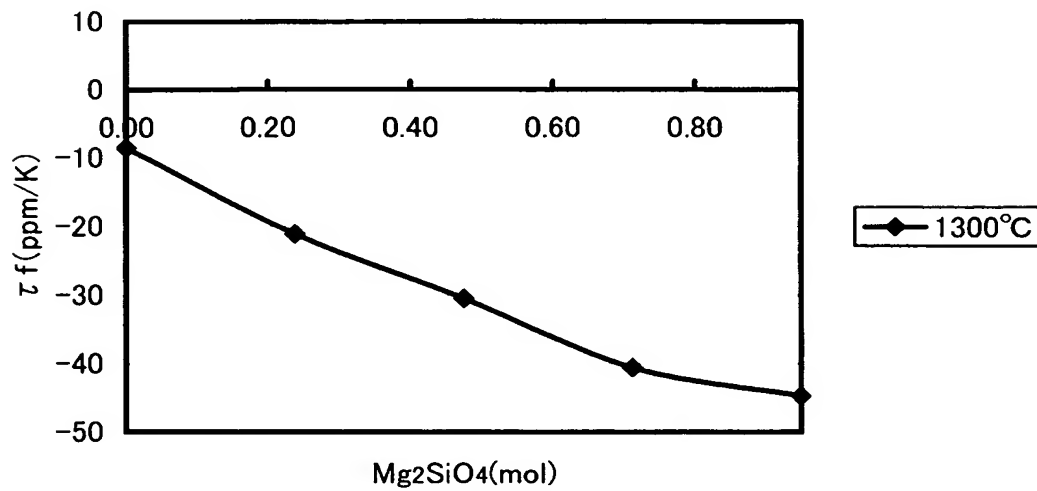
【図 10】



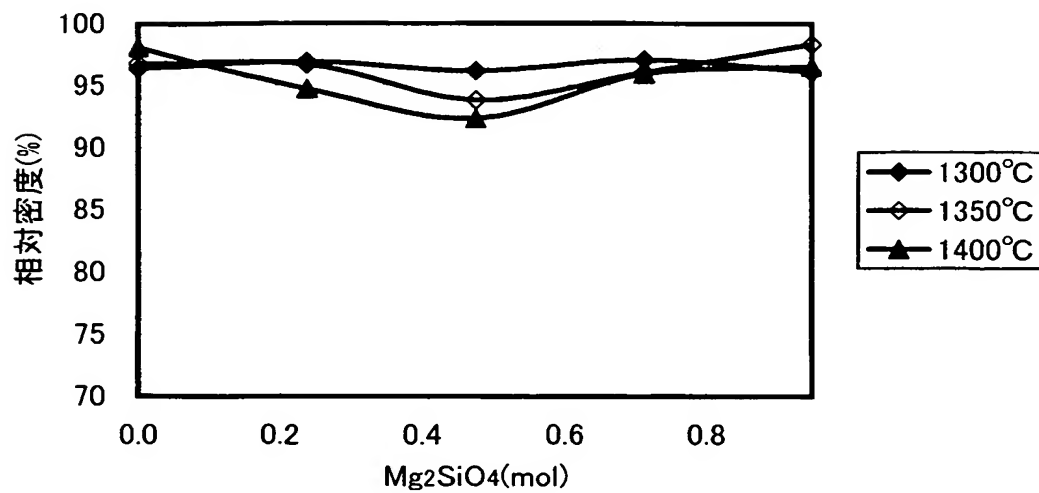
【図 1 1】



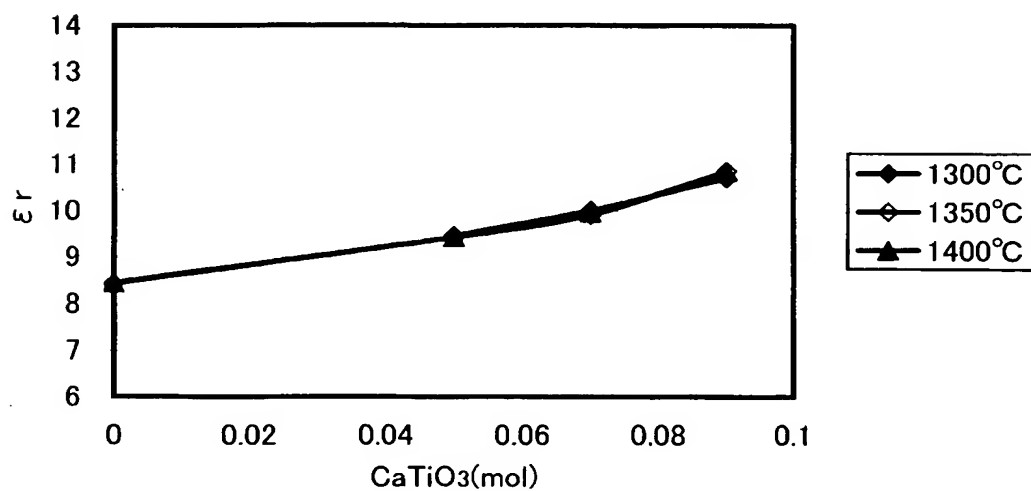
【図 1 2】



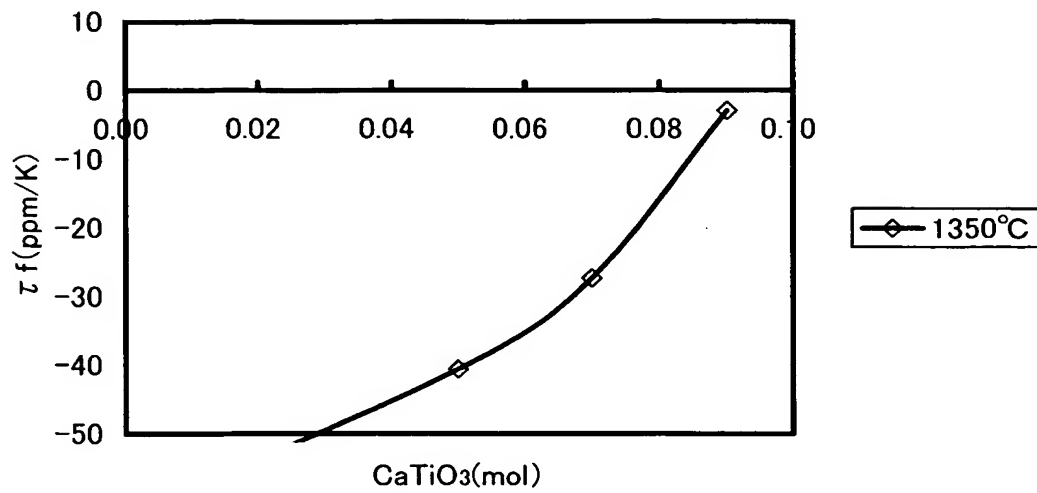
【図 13】



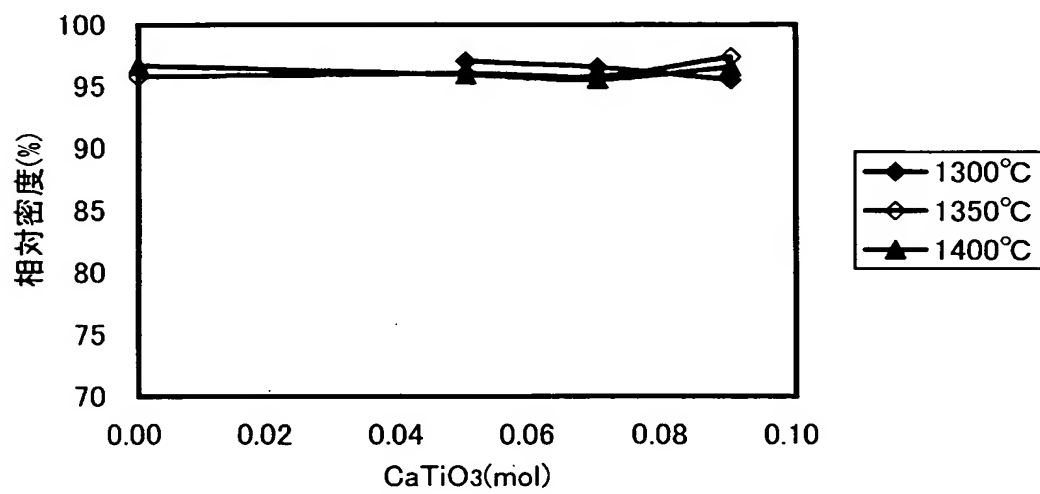
【図 14】



【図 15】



【図 16】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 比誘電率 ϵ_r や温度係数 τ_f を制御可能とし、例えば準ミリ波及びミリ波帯域に適した比誘電率 ϵ_r を有し、温度係数 τ_f がゼロ近傍の誘電体磁器組成物を提供する。

【解決手段】 MgTiO_3 に Mg_2SiO_4 を加えることで、比誘電率 ϵ_r を制御する。例えば、 MgTiO_3 のモル比を a 、 Mg_2SiO_4 のモル比を b としたときに、 $a + b = 1$ 、 $0.5 \leq b \leq 1$ とすることで、比誘電率 ϵ_r 12 以下を実現する。一方、 MgTiO_3 に CaTiO_3 を加えることで、温度係数 τ_f を制御する。例えば、 MgTiO_3 のモル比を a 、 CaTiO_3 のモル比を c としたときに、 $a + c = 1$ 、 $0 < c \leq 0.15$ とすることで $\pm 55 \text{ ppm/K}$ を実現し、 $0.03 \leq c \leq 0.08$ とすることで $\pm 30 \text{ ppm/K}$ を実現する。さらには、温度係数 τ_f をゼロ近傍に制御する。

【選択図】 図3

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 7 1 5 4 5
受付番号	5 0 3 0 0 4 2 9 8 4 6
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 5 年 3 月 1 8 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成15年 3月17日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 7 1 5 4 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 3 0 6 7]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 3 0 日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都中央区日本橋 1 丁目 1 3 番 1 号
氏 名 ティーディーケイ株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 3 年 6 月 2 7 日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都中央区日本橋 1 丁目 1 3 番 1 号
氏 名 T D K 株式会社